

15. 9. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 11 NOV 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 0 月 3 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 4 5 4 4 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 4 5 4 4 0]

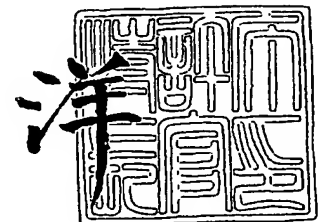
出 願 人 電 気 化 学 工 業 株 式 会 社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月 2 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 9 7 8 6 2

【書類名】 特許願
【整理番号】 A103950
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県鎌倉市台 2 丁目 1 3 番 1 号 電気化学工業株式会社 大
 船工場内
 【氏名】 堀端 篤
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県鎌倉市台 2 丁目 1 3 番 1 号 電気化学工業株式会社 大
 船工場内
 【氏名】 茂呂居 昭
【特許出願人】
 【識別番号】 000003296
 【氏名又は名称】 電気化学工業株式会社
 【代表者】 晝間 敏男
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 028565
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

樹脂組成物が、塩化ビニル系樹脂 1 0 0 質量部、ハイドロタルサイト系熱安定剤 0 . 2 ~ 5 . 0 質量部及びエポキシ化合物 0 . 2 ~ 1 0 . 0 質量部を有し、当該樹脂組成物が繊維状に形成された塩化ビニル系繊維。

【請求項 2】

前記樹脂組成物に、さらに窒素含有ポリオール 0 . 0 1 ~ 2 . 0 質量部を配合した請求項 1 記載の塩化ビニル系繊維。

【書類名】明細書

【発明の名称】塩化ビニル系繊維

【技術分野】

【0001】

本発明は、ウィッグ、ヘアピース、ブレード、エクステンションヘア等の頭髮装飾用の塩化ビニル系繊維であり、人毛に似た艶、色相、風合いを有する塩化ビニル系繊維に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、塩化ビニル系樹脂を紡糸して繊維状にした塩化ビニル系繊維は、その透明性、柔軟性が優れていることから、頭髮装飾用等の人工毛髪用繊維として多く使用されている。この人工毛髪用繊維を工業的に製造するには、溶剤を用いる方法として、湿式紡糸法や乾式紡糸法が知られ、溶媒を使用しない方法としては熔融紡糸法が知られている。

【0003】

しかしながら、塩化ビニル系樹脂は、熔融粘度が高く且つ高延伸倍率の曳糸性が極めて低いため、後者の熔融紡糸法では紡糸が難しかった。また、塩化ビニル系樹脂は高温の環境下や日光や紫外線等を受けることによって脱塩化水素反応を生じさせるため、塩化ビニル系繊維は初期着色性が劣り、黄色味の強い繊維になり易く、商品価値を低下させる場合があるといった課題があった。

【0004】

かかる課題を解決するために、特許文献1には、塩化ビニル系樹脂に、熱安定剤及び滑剤を配合した繊維用塩化ビニル系樹脂が提案され、熔融粘度や曳糸性、初期着色性といった課題の改善があった。

【0005】

しかし、この特許文献1で熱安定剤として使用されている有機スズ系安定剤は、環境への悪影響や臭気の課題がある。また、同特許文献1でその他の具体的に例示されている有機スズ系熱安定剤以外の安定剤を使用した場合には、製造時の糸切れ、初期着色性等の面から満足できる性能のものは得られなかった。

【0006】

この「有機スズ系熱安定剤以外の安定剤」の一例として記載されているハイドロタルサイト系熱安定剤を使用した場合、熔融紡糸機械内の金網に塩化ビニル系樹脂の炭化物が詰まり、その結果糸切れ頻度が増えて紡糸が困難となり、ロングラン性が悪いという課題があった。このハイドロタルサイト系熱安定剤を使用した塩化ビニル系繊維は、熱をかけてカールを付与するカール付与工程によって、変色するという課題があった。

【特許文献1】特開平11-100714号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、ハイドロタルサイト系熱安定剤を使用した場合であっても、ロングラン性が維持され、さらに、カール付与工程で熱をかけても変色が少ない塩化ビニル系繊維を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記に鑑み鋭意検討を行った結果、熔融紡糸機械内の金網に塩化ビニル系樹脂の炭化物が詰まるのと、カール付与の際に受ける熱によって変色するのは、ハイドロタルサイト系熱安定剤が分散不良であることを見出し、本発明を完成させた。

【0009】

すなわち、本発明は、塩化ビニル系樹脂にハイドロタルサイト系熱安定剤とエポキシ化合物を組み合わせて用いることによって、スズ系熱安定剤を使用しなくても、ロングラン性が良好で安定した生産性が得られ、さらに、カール付与工程で熱をかけても変色が少な

いことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

すなわち本発明は、樹脂組成物が、塩化ビニル系樹脂100質量部、ハイドロタルサイト系熱安定剤0.2～5.0質量部及びエポキシ化合物0.2～10質量部を有し、当該樹脂組成物が繊維状に形成された塩化ビニル系繊維である。

【0011】

また、他の発明は、前記樹脂組成物に、さらに窒素含有ポリオール0.01～2.0質量部を配合した塩化ビニル系繊維である。

【発明の効果】

【0012】

本発明は、塩化ビニル系繊維であっても、ロングラン性が良好で安定した生産性が得られ、さらに、カール付与工程で熱をかけた際の変色が少ない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明に使用するエポキシ化合物は、ハイドロタルサイト系熱安定剤の熱安定性と塩化ビニル系樹脂への分散性を向上させることにより、塩化ビニル系樹脂の炭化物が金網に詰まるのを阻止しロングラン性を向上させると共に、カール付与工程での熱をかけた際の変色を少なくするため採用した。

【0014】

当該エポキシ化合物の配合量は、0.2質量部より少ないとロングラン性の改善効果や変色抑制効果が小さく、10.0質量部より多いと効果が糸切れ頻度が悪化するため、0.2～10.0質量部であり、好ましくは0.5～3.0質量部がよい。

【0015】

当該エポキシ化合物は、例えばエポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油、エポキシ化桐油、エポキシ化魚油、エポキシ化牛脂油、エポキシ化ひまし油、エポキシ化サフラワー油等のエポキシ化動植物油、エポキシ含有メタクリル酸化合物、エポキシ化ステアリン酸メチル、エポキシ化ポリブタジエン、トリス（エポキシプロピル）イソシアヌレート、エポキシ化トール油脂肪酸エステル、エポキシ化亜麻仁油脂肪酸エステル、ビニルクロヘキシレンジエポキシサイド、ジシクロヘキセンカルボキシレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、グリセリンポリグリシジルエーテル、シクロヘキサンジメタノールポリグリシジルエーテルがある。

【0016】

本発明の塩化ビニル系繊維における樹脂組成物には、窒素含有ポリオールを配合することで、エポキシ化合物と相まって、カール付与工程で熱をかけた際の変色の抑制効果をさらに向上させることができる。

【0017】

当該窒素含有ポリオールの配合量は、0.01質量部より少ないとカール付与工程で熱をかけた際の変色を少なくする効果が小さく、2.0質量部より多いと糸切れ頻度が少し低下するため、0.01～2.0質量部が好ましく、好ましくは0.02～1.0質量部がよい。

【0018】

当該窒素含有ポリオールは、上記効果を発揮するものであれば特に限定するのではなく、例えばトリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートがあげられる。

【0019】

本発明のハイドロタルサイト系熱安定剤は、環境への悪影響や臭気の課題がなく、毒性がない熱安定剤ということで採用した。

【0020】

前記ハイドロタルサイト系熱安定剤の配合量は、0.2質量部より少ないと熱安定性効果が得られず糸切れ頻度が悪化し、5.0質量部より多いと初期着色性を悪化させるため、0.2～5.0質量部であり、好ましくは0.5～3.0質量部がよい。

【0021】

本発明のハイドロタルサイト系熱安定剤は、具体的にはハイドロタルサイト化合物であり、さらに具体的には、マグネシウム及び／又はアルカリ金属とアルミニウムあるいは亜鉛、マグネシウム及びアルミニウムからなる複合塩化合物であり、結晶水を脱水したものがある。また、ハイドロタルサイト化合物は、天然物であっても合成品であってもよく、合成品の合成方法としては、従来公知の方法でよい。

【0022】

当該ハイドロタルサイト化合物は、その結晶構造、結晶粒子系等に制限されることなく使用することが可能である。また、ハイドロタルサイト化合物としては、その表面をステアリン酸等の高級脂肪酸、オレイン酸アルカリ金属等の高級脂肪酸金属塩、ドデシルベンゼンスルホン酸アルカリ金属塩等の有機スルホン酸金属塩、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸エステル又はワックス等で被覆したものであってもよい。

【0023】

本発明に使用される塩化ビニル系樹脂は、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等その重合方法には特に限定されず、例えばポリ塩化ビニル、塩素化ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリエチレン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニル-プロピレン共重合体、塩化ビニル-スチレン共重合体、塩化ビニル-イソブチレン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-スチレン-無水マレイン酸三元共重合体、塩化ビニル-スチレン-アクリロニトリル三元共重合体、塩化ビニル-ブタジエン共重合体、塩化ビニル-イソブレン共重合体、塩化ビニル-塩素化プロピレン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン-酢酸ビニル三元共重合体、塩化ビニル-マレイン酸エステル共重合体、塩化ビニル-メタクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-各種ビニルエーテル共重合体等の塩素含有樹脂、及びそれらの相互のブレンド品あるいはそれらの塩素含有樹脂と他の塩素を含まない合成樹脂、例えば、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン三元共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチル（メタ）アクリレート共重合体、ポリエステル等とのブレンド品、ブロック共重合体、グラフト共重合体等をあげることができる。

【0024】

本発明の繊維用塩化ビニル系樹脂組成物にあっては、目的に応じて塩化ビニル系組成物に使用される従来公知の添加剤を配合してもよい。添加剤の例としては可塑剤、滑剤、相溶化剤、加工助剤、強化剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、充填剤、難燃剤、顔料、初期着色改善剤、導電性付与剤、表面処理剤、光安定剤、香料がある。

【0025】

本発明の塩化ビニル系繊維一本の太さは、20～100デシテックスが人工毛髪用として、天然様の効果を発現することから適当であり、さらに好ましくは50～80デシテックスであることが、触感、風合いの点からよい。

【0026】

本発明の塩化ビニル系繊維の断面形状は、いかなるものでもよく、例えば円形、楕円形、メガネ形、星形、H字形、T字形、Y字形、三角形、四角形、十字形、ハート形、馬蹄形、もしくはこれらの組み合わせでもよい。また、これらの中空体でもよい。

【0027】

本発明の塩化ビニル系繊維の製造方法としては、前記塩化ビニル系樹脂繊維の基となる組成物を従来公知の混合機（例えばヘンシェルミキサ、リボンブレンダー）を使用して混合したパウダーコンパウンド、またはこれを熔融混合したペレットコンパウンドを、従来公知の熔融押出機（単軸押出機、異方向二軸押出機、コニカル二軸押出機等）を使用して熔融紡糸し、延伸処理工程、熱弛緩処理工程を経て得られる方法がある。

【実施例】

【0028】

以下に本発明にかかる実施例を、表1を参照にしながら、詳細に説明する。ここで表1

は各実施例、比較例における塩化ビニル系樹脂の配合と、各配合によって製造された塩化ビニル系繊維の特性を測定した結果を示したものである。

【0029】

【表1】

| | | | 実施例 | | | 比較例 | | | |
|-------|----------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 樹脂組成物 | 塩化ビニル系樹脂 | (質量部) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | ハイドロタルサイト系熱安定剤 | (質量部) | 2 | 2 | 2 | 0.1 | 10 | 2 | 2 |
| | エポキシ化合物 | (質量部) | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.1 | 20 |
| | ポリオール | (質量部) | 0.5 | - | 5 | - | - | - | - |
| 特性値 | ロングラン性 | | ◎ | ◎ | ◎ | × | ◎ | ○ | × |
| | 変色性 | | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ○ | × | ○ |
| | 糸切れ頻度 | | ◎ | ◎ | ○ | × | ◎ | ◎ | × |
| | 初期着色性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ | ○ |

【0030】

表1において、ロングラン性とは、溶融紡糸時に金網目詰まりにより糸切れが多発し、金網を交換しなければ製造を行えない状態になるまでの連続溶融紡糸時間を表したものであり、次の3段階にて評価したものである。

連続溶融紡糸時間において、96時間以上は作業性・生産性の点でより効果が上がるため好ましく、48時間以上はロングラン製造として問題がなく合格範囲であり、48時間未満はロングラン製造として成り立たないため不合格である。

◎：96時間以上、○：48以上96時間未満、×：48時間未満

【0031】

表1において、変色性は、カール付与工程の際の変色度合いを判断する特性値である。この測定方法は、各実施例・比較例の塩化ビニル系繊維を緊張させた状態で、105℃のギアオープン中で1時間熱処理し、熱処理前後の繊維の色を色差計「高精度分光測色機COLOR-7X（倉敷紡績社製）」で測色し、目視にて色の差が目立つb値の熱処理前の値b1、熱処理後の値b2差 $\Delta b = b1 - b2$ で比較したものであり、次の3段階にて評価したものである。

Δb において、0.5未満は変色が非常に少なく目視で判断し難い変色といえ、1.0未満は製品として合格範囲であり、1.0以上は目視でも変色しているとわかり不合格である。なお、当該bは、JIS Z 8722の条件bに準拠した照明・受光条件で測定した値である。

◎： $\Delta b < 0.5$ 、○： $0.5 \leq \Delta b < 1.0$ 、×： $1.0 \leq \Delta b$

【0032】

表1において、糸切れ頻度とは、溶融紡糸を行った際の単糸切れ（120本の内の数本が切れる）が起きた回数であり、1時間当りの糸切れ頻度（回数/時間）に換算し、次の3段階にて評価したものである。

糸切れ頻度において、1時間当たり、0回は優秀な結果であり、2回以下はロングラン製造対象製品として合格であり、3回以上はロングラン製造対象製品として不合格である。

○：0回、△：1～2回、×：3回以上

【0033】

表1において、初期着色性とは、溶融紡糸した直後の糸の色を目視により次の2段階にて評価したものである。

○：黄変がない、×：黄変がある

【0034】

実施例1について説明する。実施例1の塩化ビニル系繊維の組成物は、塩化ビニル系樹脂100質量部、ハイドロタルサイト系熱安定剤（協和化学社製アルカマイザー-1）2

質量部、エポキシ化合物（日本油脂社製ファルパック 75ASV）0.8 質量部及び窒素含有のポリオール（日産化学社製 NF-SE）0.5 質量部を配合したものである。当該塩化ビニル系樹脂は、塩化ビニル樹脂（大洋塩ビ株式会社製 TH-1000）80 質量部と、塩素化塩化ビニル樹脂（積水化学工業株式会社製 HA-24K）10 質量部と、エチレン・酢ビ／塩ビグラフト重合樹脂（積水化学工業株式会社製 TGH-1100）10 質量部を配合したものである。また、この組成物には、亜リン酸エステル化合物（旭電化社製 アデカスタブ PEP-8）0.5 質量部、亜鉛石鹸（日産化学社製 NF-12Zn）0.8 質量部、カルシウム石鹸（日産化学社製 NF-12Ca）1.0 質量部、エステル系滑剤（理研ビタミン社製 EW-100）0.7 質量部を配合した。

【0035】

この組成物を溶融押出機にて溶融紡糸し、延伸処理工程、熱弛緩処理工程を経てして、本発明に係る実施例たる塩化ビニル系繊維を得た。この塩化ビニル系繊維は、上述の特性値を測定する試料でもある。

【0036】

当該溶融紡糸は、具体的には、ノズル断面積 0.06 mm^2 、孔数 120、金型温度 175°C の紡糸金型から、押出量 10 Kg/時間 で上記組成物を押出成形し、平均繊度 135 デシテックスになるようにしたものである。当該延伸処理工程は、溶融紡糸して得られた繊維を 105°C の空気雰囲気下で 300% まで延伸する工程であり、当該熱弛緩処理工程は、延伸処理を行った繊維を、 110°C の空気雰囲気下で、繊維の全長が処理前の 75% の長さに収縮するまで熱処理し平均繊度 60 デシテックスに成形する工程である。

【0037】

なお、以下に示す他の実施例、比較例は、特に記載しない限り本実施例と同様の条件下で作成されたものである。

【0038】

本実施例にあっては、すべての特性に関して良く、目標とする塩化ビニル系繊維が得られた。

【0039】

実施例 2 について説明する。実施例 2 は、実施例 1 の配合中のポリオールを配合しなかったものである。実施例 2 にかかる塩化ビニル系繊維は、実施例 1 に比べて、変色性に多少難はあるが、全ての特性値に関して合格範囲内のものであった。

【0040】

実施例 3 について説明する。実施例 3 は、実施例 1 の配合中のポリオールを 5.0 質量部に変更したものである。実施例 3 にかかる塩化ビニル系繊維は、実施例 1 に比べて糸切れ頻度に多少難はあるが、全ての特性値に関して合格範囲内のものであった。

【0041】

比較例 1 について説明する。比較例 1 は実施例 2 の配合中のハイドロタルサイト系熱安定剤の配合量を 0.1 質量部に減少させたものである。比較例 1 は、ハイドロタルサイト系熱安定剤の配合量が少なかったため、糸切れ頻度が悪く紡糸が困難となり、ロングラン性が悪かった。

【0042】

比較例 2 について説明する。比較例 2 は実施例 2 の配合中のハイドロタルサイト系熱安定剤の配合量を 10 質量部に増加させたものである。比較例 1 は、ハイドロタルサイト系熱安定剤の配合量が多すぎるため、初期着色性が悪かった。

【0043】

比較例 3 について説明する。比較例 3 は実施例 2 の配合中のエポキシ化合物の配合量を 0.1 質量部に減少させたものである。エポキシ化合物の配合量が少なかったため、ロングラン性と変色性が悪かった。

【0044】

比較例 4 について説明する。比較例 4 は実施例 2 の配合中の、エポキシ化合物の配合量を 20 質量部にしたものである。エポキシ化合物の配合量が多すぎたため、糸切れ頻度が

悪く、紡糸が困難となり、ロングラン性が悪かった。

【産業上の利用可能性】

【0045】

本発明の組成物を用いて得られた塩化ビニル系繊維は、例えばウィッグ、ヘアピース、ブレード、エクステンションヘアー等の頭髮装飾用の人工毛髪用繊維に用いることができる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 ハイドロタルサイト系熱安定剤を使用した場合、熔融紡糸機械内の金網に塩化ビニル系樹脂の炭化物が詰まり、その結果糸切れ頻度が増えて紡糸が困難となり、ロングラン性が悪いという課題があった。ハイドロタルサイト系熱安定剤を使用した塩化ビニル系繊維は、熱をかけてカールを付与するカール付与工程によって、変色するという課題があった。

【解決手段】

塩化ビニル系樹脂 1 0 0 質量部、ハイドロタルサイト系熱安定剤 0 . 2 ～ 5 . 0 質量部及びエポキシ化合物 0 . 2 ～ 1 0 . 0 質量部を有する樹脂組成物を形成する。樹脂組成物を繊維状に形成する。

認定・付加情報

| | |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2003-345440 |
| 受付番号 | 50301648157 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第八担当上席 0097 |
| 作成日 | 平成15年10月 6日 |

<認定情報・付加情報>

| | |
|-------|-------------|
| 【提出日】 | 平成15年10月 3日 |
|-------|-------------|

特願 2 0 0 3 - 3 4 5 4 4 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 2 9 6]

1. 変更年月日

2 0 0 0 年 1 2 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区有楽町 1 丁目 4 番 1 号

氏 名

電気化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.